

アンチペロブスカイト型固体電解質 Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) の 相安定性に関する研究

日大生産工 (院) ○福島 幹大
日大生産工 山根 庸平 中釜 達朗
元日大生産工 山田 康治

1. 緒言

近年リチウムイオン電池(LIB)の安全性, 性能向上の需要を背景として, 全固体電池が注目されている. 現行のLIBが, 可燃性の電解液を使用しているのに対して, 全固体電池は, 不燃性の固体電解質を使用するため安全性の向上が見込める. しかし, 現在研究が進んでいる固体電解質は, 界面抵抗やイオン導電率, 電気化学的安定性が不十分であるため研究の余地があると考えられる.

既知の固体電解質において Li_2OHX は, 比較的高いリチウムイオン伝導性を持つ. これは, 本物質が有するアンチペロブスカイト構造 (Fig. 1) の A サイトに空孔を有することに由来する. 加えて合成が (1)式に示すように非常にシンプルな反応で得られるため大量生産が可能である.

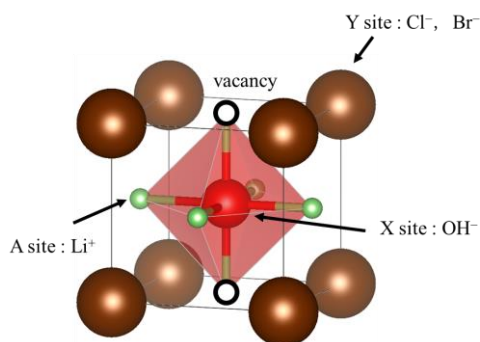


Fig. 1. A_3XY で表せられるアンチペロブスカイト構造

当研究室では, Li_2OHCl を過去の報告に従い融解法により合成してきた¹⁾²⁾. しかし原料を融解させて合成するため, 高温に伴う原料の蒸発や環境中の水分の影響により単相の Li_2OHCl を得ることが困難であった. そこで高

温を必要としないボールミル (Fritsch, Pulverisette 7) を用いたメカニカルミリング処理³⁾とアニールによる固相法 (Mechanical milling: MM 法) による合成を試みた. 結果は, 融解法と比較して結晶性の良い Li_2OHCl を合成することに成功したが, 原料の塩化リチウムが残留してしまい, 完全な単相として得られなかった.

この結果を踏まえて我々は, 組成比 1:1 よりも塩化リチウムが少ない組成で安定相が存在している可能性について検討してきた.

上記の可能性とは別に MM 処理が不均一で原料の水酸化リチウムが非晶質化してしまい, 塩化リチウムが過剰に見えている可能性も推測した. そこで本研究では, 十分な均一性を確保した MM 処理を行うことで塩化, 臭化リチウムと水酸化リチウムの正しい組成比と相安定性を明らかにすることを目的とした.

2. 実験操作



合成は, (1)式に示すように水酸化リチウムと塩化, また臭化リチウムを 1:1 の割合で行った. 合成工程は, MM 処理と結晶性向上を目的としたアニールの二段階で構成されている. なお, 全ての操作は, 原料, 試料共に高い吸湿性を持つため乾燥した不活性ガス雰囲気中で行った.

合成試料に対しては, 粉末 X 線回折装置 (Bruker, D2 Phaser) を用いて相の同定を, 示差熱分析 (DTA) で熱異常を, 複素インピーダンス法で導電率の温度依存性の評価を行った.

Phase stability of
anti-perovskite structure Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) solid electrolyte

Yoshihiro FUKUSHIMA, Yohei YAMANE, Tatsuro NAKAGAMA and Koji YAMADA

3. 結果及び考察

合成における試料の均一性を確保する為にMM処理の合間にポッド壁面に固着した原料を剥がして、メノウ乳鉢で再度混合する操作を行った。この再混合操作の有無による比較をXRD, DTAにより行い、以下に示す。

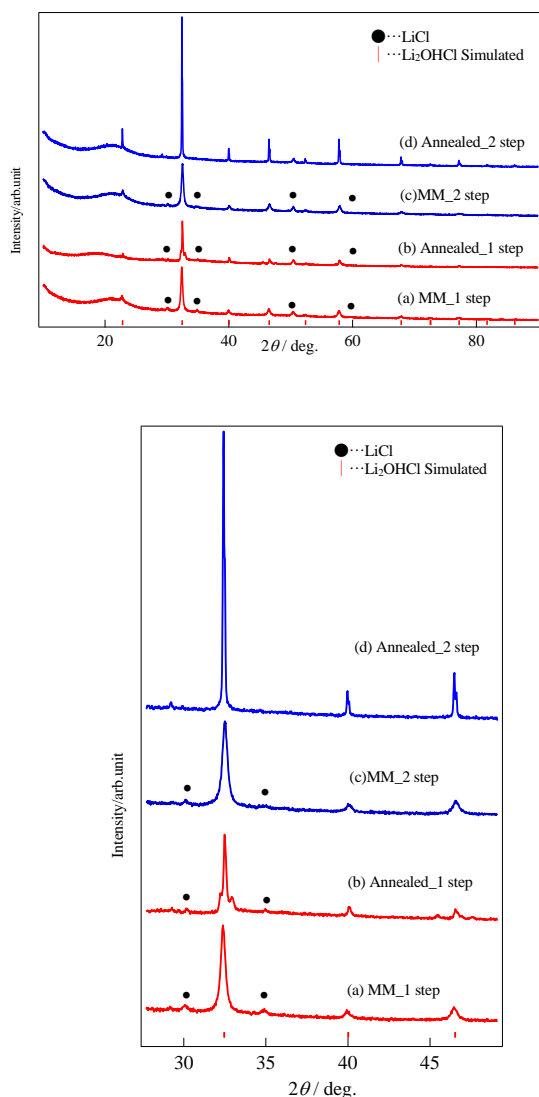


Fig. 2. 操作の有無Li₂OHClのXRD結果 (上)
30 - 50 2θ / deg の拡大(下)

再混合処理を実施した試料を2 step,未実施の試料を1 stepとする。Fig. 2より1 step, 2 stepのMM処理後である(a)及び(c)については、ほとんど変化が見られなかった。しかし、アニール処理を行った2 stepの(d)において、1 stepのアニール処理後である(b)と比較して、結晶性の向上と単相化が確認できた。この結果から従来の合成法では、均一性が不十分であり、正常に反応が進行していなかった可能性が推測できる。さ

らに単相が得られたことで1:1の組成比において安定相が存在することが確認できた。

Fig. 3にMM処理直後の各試料の熱異常をRT - 520 K の温度範囲で測定した結果を示す。350 K 及び460 K 付近に発熱ピークが確認できた。これらのピークは、加熱によって結晶内のひずみが解消されたことに由来すると推測する。2 stepにおいて350 K 及び460 K 付近の発熱ピーク強度が1 stepと比較して増大した理由としては、Fig. 3のXRD結果に示したように結晶性の向上が起因していると推測できる。

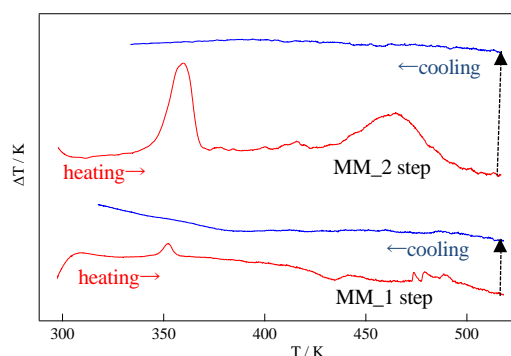


Fig. 3. Li₂OHClのDTA測定結果

4. 結言

均一性を確保したMM法により単相Li₂OHClの合成に成功した。この合成法により、不明瞭であったLi₂OHXの正確な組成比が明らかになった。

参考文献

- 1) 池田晃大, 修士論文, 日本大学大学院 生産工学研究科, (2017)
- 2) A. Song, Y. Xiao, K. Turcheniuk, P. Upadhya, A. Ramanujapuram, J. Benson, A. Magasinski, M. Olguin, L. Meda, O. Borodin, G. Yushin, *Adv. Energy Matter.*, 8, 1700971-1700981, (2018)
- 3) M. K. Sugumar, T. Yamamoto, M. Motoyama, Y. Iriyama, *Solid State Ionics*, 349, 115298, (2020)